

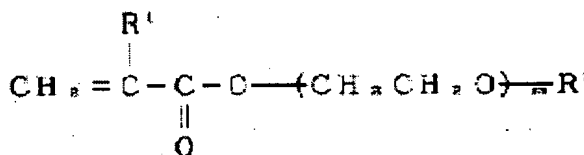
# SOLID ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

**Patent number:** JP5067475  
**Publication date:** 1993-03-19  
**Inventor:** TSUCHIYA KENJI; others: 04  
**Applicant:** TOSHIBA BATTERY CO LTD; others: 01  
**Classification:**  
 - international: H01M10/40  
 - european:  
**Application number:** JP19910254151 19910906  
**Priority number(s):**

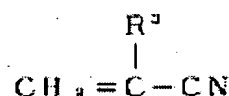
## Abstract of JP5067475

**PURPOSE:** To improve the service life in charge/discharge cycle by using specific ion conductive polymer in specific polyethylene polymeric reticular molecules as solid electrolyte.

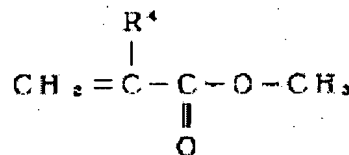
**CONSTITUTION:** Solid electrolyte is composed of an ion conductive polymer film, where copolymer of a compound expressed by formulae I, II, and III, low molecular weight polyethylene glycol whose both ends are transformed into methyl ether and alkaline metallic salt or ammonium salt are contained in polyethylene glycol diacrylate polymeric reticular molecules. By forming a positive electrode of a metallic chalcogen compound containing material, and by forming a negative electrode of light metal or its alloy, the service life in charge/discharge cycle can be improved. In the formula I, R<1> represents hydrogen atom or an alkyl group having the number of carbons 1-5. R<2> represents an alkyl group having the number of carbons 1-5. (m) represents an integer of 2<=m<=30. In the formula II, R<3> represents hydrogen atom or an alkyl group having the number of carbons 1-3. In the formula III, R<4> represents a hydrogen atom or an alkyl group having the number of carbons 1-3.



I



II



III

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

Applicant: Kunio Maruyama, et al  
 U.S. Serial No.: Not Yet Known  
 Filed: April 14, 2004  
 TITLE: POLYMER GEL ELECTROLYTE  
 COMPOSITION AND METHOD...  
 Exhibit 1

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-67475

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-254151

(22)出願日 平成3年(1991)9月6日

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(71)出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72)発明者 土屋 謙二

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

(72)発明者 稲田 罔昭

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

(74)代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質二次電池

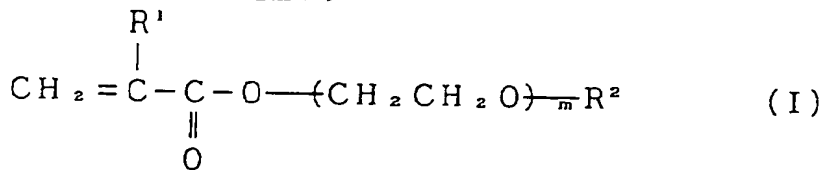
(57)【要約】

【目的】 低温下でも充放電特性が優れ、充放電サイクル寿命が長く、かつ高容量であって、しかも安価に製造できる固体電解質二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 固体電解質が、ポリエチレングリコールジアクリレート重合体からなる網状分子中に、(a) オキシエチレン単位mが、 $2 \leq m \leq 30$ のポリエチレングリコールモノメタクリレートと、アクリロニトリル及び／又はメチルメタクリレートとの共重合体と、(b) 両末端がメチルエーテル化された低分子量ポリエチレングリコールと、(c) アルカリ金属塩又はアンモニウム塩とを含有するイオン導電性ポリマーフィルムからなり、正極が、金属カルコゲン化合物含有物からなり、負極が、軽金属又はその合金からなる固体電解質二次電池。

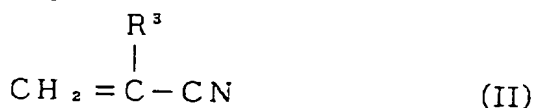
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質が、ポリエチレングリコールジアクリレート重合体からなる網状分子中に、下記(a)の共重合体と、(b)両末端がメチルエーテル化された低分子量ポリエチレングリコールと、(c)アルカリ金属塩又はアンモニウム塩とを含有するイオン導電性ポリマー



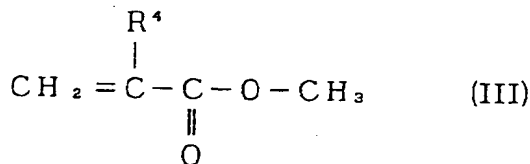
(式中、R<sup>1</sup> は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表し、R<sup>2</sup> は炭素数1～5のアルキル基を表し、mは2 ≤ m ≤ 30の整数を表す)で示される化合物と、次式(II)：

【化2】



(式中、R<sup>3</sup> は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す)で示される化合物及び／又は次式(III)：

【化3】



(式中、R<sup>4</sup> は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す)で示される化合物との共重合体。

【請求項2】 正極が、金属カルコゲン化合物粉末の表面に前記イオン導電性ポリマーの薄層を有する請求項1記載の固体電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、小型であっても高容量であり、しかも充放電サイクル寿命が長く、低温充放電性が優れた固体電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 負極活物質として、リチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属を、正極として、主成分がMoS<sub>2</sub>、TiS<sub>2</sub>のような遷移金属のカルコゲン化合物を用い、電解質として固体の電解質を用いたいわゆる固体電解質二次電池は、高エネルギー密度を有し、かつ漏液事故の発生がなく、従来の電池では不可能とされていた長期使用の可能性もあることから、さまざまな商品化への努力がなされてきている。

【0003】 ところで、このような従来の固体電解質二

フィルムからなり、正極が、金属カルコゲン化合物含有物からなり、負極が、軽金属又はその合金からなる固体電解質二次電池。

(a) 次式 (I)：

【化1】

次電池としては、例えば、図3に示すようなコイン型の固体電解質二次電池を挙げることができ、

【0004】 1) 正極1が、金属カルコゲン化合物の粉末とポリテトラフルオロエチレンのような結着剤との混合物をペレット化またシート化したものであり、

2) 固体電解質2が、例えば、ポリエチレンオキシドと、LiClO<sub>4</sub>、LiAlO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>等のアルカリ金属塩との混合物であり、

3) 負極が、Li箔又はLiを主体とするアルカリ金属箔で構成されており、固体電解質2を介して正極1に載置されている。

【0005】 これら正極1、固体電解質2及び負極3は、全体として発電部分を構成し、この発電部分は正極缶4及び負極缶5からなる電池容器に内蔵され、絶縁パッキング6で絶縁されている。また、集電体7が、正極1と正極缶4の間に介在しており、この集電体7は、通常、ニッケル、ステンレス鋼製の金属金網、パンチドメタル、フオームメタルで構成されている。

【0006】 しかしながら、このような従来の固体電解質二次電池は、電解質の導電率が10<sup>-4</sup>S/cm以下であり、また電解質が液状のものと比べ、正極内部でのLiイオンの移動能率が悪いので、低温下での充放電特性が著しく低下するという欠点があった。

【0007】 また電池を軽量小型化するために、固体電解質をフィルム状にしたときには、その機械的強度が低下するとともに、電池の充放電時に、リチウム負極にデンドライトが発生しやすくなることから充放電サイクル数が低下するという欠点があった。

【0008】 一方、固体電解質フィルムの機械的強度を高める方法としては、3官能性ポリエチレングリコールとジイソシアネート誘導体との反応により架橋する方法(特開昭62-48716号公報参照)や、ポリエチレングリコールジアクリレートの重合反応により架橋する方法(特開昭62-285954号公報参照)等が知られている。

【0009】 しかしながら、これらの方法で固体電解質を薄膜化したものを電池に用いた場合には、固体電解質

20

30

40

50

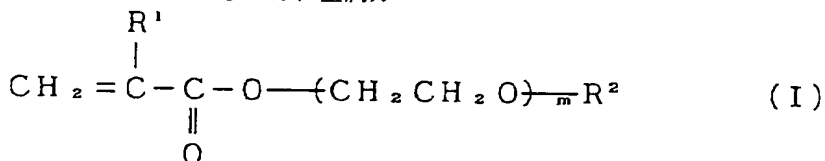
の強度、イオン伝導度及び正負極との密着性のバランスが悪く、さらに改良が望まれていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低温下でも充放電特性が優れ、充放電サイクル寿命が長く、かつ高容量であって、しかも安価に製造できる固体電解質二次電池を提供することにある。

【0011】

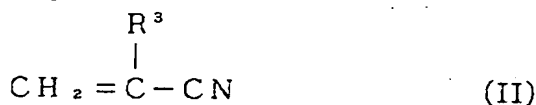
【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討した結果、ポリエチレングリコールジアクリレート重合体からなる網状分子の中に、特定の成分を含有するイオン導電性ポリマーを固体電解質として用いることにより、そのイオン伝導度が室温で $10^{-5}$  S/cm以上を示すことを、また厚さが $100\mu\text{m}$ 以下でもフィルム強度が優れ、かつ正負電極との密着性が優れた固体電解質フィルムを得ることができることを見出し、さらには、金属力



【0014】（式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表し、 $\text{R}^2$  は炭素数1～5のアルキル基を表し、 $m$ は $2 \leq m \leq 30$ の整数を表わす）で示される化合物と、次式(II)：

【0015】

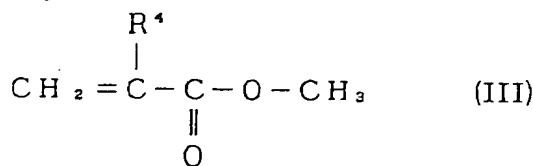
【化5】



【0016】（式中、 $\text{R}^3$  は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す）で示される化合物及び／又は次式(III)：

【0017】

【化6】



【0018】（式中、 $\text{R}^4$  は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す）で示される化合物との共重合体。

【0019】以下、本発明を詳細を説明する。本発明において固体電解質に用いるポリエチレングリコールジアクリレート重合体は、両末端にビニル重合可能なアクリル基又はメタクリル基を有し、オキシエチレン単位を4～30有するものが好ましい。

ルコゲン化合物粉末の表面に前記イオン導電性ポリマーの層を有する正極を用いることにより、正極内部での $\text{Li}^+$ イオンの移動能率を高めることができることを見出し本発明に到達した。

【0012】本発明は、固体電解質が、ポリエチレングリコールジアクリレート重合体からなる網状分子中に、下記(a)の共重合体と、(b)両末端がメチルエーテル化された低分子量ポリエチレングリコールと、(c)アルカリ金属塩又はアンモニウム塩とを含有するイオン導電性ポリマーフィルムからなり、正極が、金属カルコゲン化合物含有物からなり、負極が、軽金属又はその合金からなる固体電解質二次電池である。

(a) 次式(I)：

【0013】

【化4】

【0020】共重合体(a)の前記式(I)で示される化合物は、オキシエチレン単位 $m$ が $2 \leq m \leq 30$ のポリエーテル系マクロモノマーである。

【0021】前記式(II)で示される化合物としては、アクリロトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -エチルアクリロニトリル、 $\alpha$ -イソプロピルアクリロニトリル等を挙げることができ、中でもアクリロニトリル、メタクリロニトリルが好ましい。

【0022】前記式(III)で示される化合物としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、メチル $\alpha$ -エチルアクリレート、メチル $\alpha$ -イソプロピルアクリレート、メチル $\alpha$ - $n$ -ブチルアクリレート等を挙げることができ、中でもメチルアクリレート、メチルメタクリレートが好ましい。

【0023】共重合体は、アゾビスイソブチロニトリルのような、公知のラジカル開始剤を用い、ラジカル共重合させて得ることができる。共重合体における前記式(I)の化合物の含有量は、20～80モル%、好ましくは、40～60モル%である。含有量が20モル%未満のときには、フィルムのイオン伝導性が低下する場合があり、また80モル%を超えるとときには、フィルムの強度が低下することがある。

【0024】共重合体の分子量は5,000～200,000、好ましくは、10,000～100,000である。

【0025】低分子量ポリエチレングリコール(b)は、両末端がメチルエーテル化されたものであり、その分子量は、200～3,000、好ましくは、300～2,000である。

000である。

【0026】アルカリ金属塩(c)としては、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、テトラフロロホウ酸リチウム、テトラフロロホウ酸ナトリウム、テトラフロロホウ酸カリウム、ヘキサフロロリン酸リチウム、ヘキサフロロリン酸カリウム、トリフロロ酢酸リチウム、トリフロロメタンスルホン酸リチウム等を挙げることができる。

【0027】アンモニウム塩(c)としては、過塩素酸テトライソプロピルアンモニウム、過塩素酸テトラn-ブチルアンモニウム、テトラフロロホウ酸テトラn-ブチルアンモニウム、ヘキサフロロリン酸テトラn-ブチルアンモニウム、トリフロロメタンスルホン酸テトラn-ブチルアンモニウム等を挙げることができる。

【0028】共重合体(a)に対する低分子量ポリエチレングリコール(b)の重量比は、1:0.1~1:10である。ポリエチレングリコールジアクリレートの配合量は、共重合体と低分子量ポリエチレングリコールとの総量100重量部に対し、10~200重量部、好ましくは、30~100重量部である。

【0029】アルカリ金属塩又はアンモニウム塩の配合量は、共重合体と低分子量ポリエチレングリコールとポリエチレングリコールジアクリレートとの総量100重量部に対し、1~30重量部、好ましくは、3~20重量部である。

【0030】イオン導電性ポリマーには、前記共重合体の存在が不可欠であり、共重合体を含むポリマーでは、成膜性が悪く丈夫なフィルムが得ることができない。

【0031】本発明に用いるイオン導電性ポリマーは、このように固体電解質の成膜性を著しく向上させるとともに、イオン伝導度も向上させる。また、導電率が室温で $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ の範囲の電極との密着性が優れ、かつ強度に優れたフィルムを得ることができる。

【0032】イオン導電性ポリマーフィルムを製造する方法は、特に限定するものではなく、所定量の共重合体、低分子量ポリエチレングリコール及びアルカリ金属塩又はアンモニウム塩と、さらにポリエチレングリコールジアクリレートを、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンなどの光重合開始剤(1~2重量%)又はアゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤と共にアセトン、エタノール、テトラヒドロフラン等の溶媒に均一に溶解させ、次いで、得られた溶液を基板上に流延したのちに溶媒を除去し、紫外線照射又は加熱して硬化させる方法を用いることができる。

【0033】本発明の固体電解質二次電池は、前記イオン導電性ポリマーフィルムを固体電解質として用いる。正極には、活物質として金属カルコゲン化合物含有物を用いることができ、金属カルコゲン化合物の粉末を成形して使用する場合には、その粉末表面に前記イオン導電

性ポリマーの薄層を有するものが好ましく、正極内部でのLiイオンの移動能率を向上させることができる。

【0034】金属カルコゲン化合物の粉末の粒径は、1~100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは3~25 $\mu\text{m}$ である。

【0035】金属カルコゲン化合物としては、例えば、 $\text{W}_2\text{O}_7$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 等の金属酸化物； $\text{MoS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{S}_5$ 、 $\text{MoS}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 、 $\text{V}_2\text{S}_5$ 等の金属硫化物； $\text{VS}_2$ 、 $\text{NbSe}_2$ 等の金属セレン化物；これらの金属カルコゲン化合物を非晶質化したもの； $\text{Li}-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}-\text{Mn}_2\text{O}_4$ 等の金属カルコゲン化合物とリチウムとの複合化合物を挙げることができる。

【0036】金属カルコゲン化合物の粉末表面にイオン導電性ポリマーの薄層を形成させる方法としては、特に限定するものではなく、例えば、前記の共重合体と低分子量ポリエチレングリコールとアルカリ金属塩又はアンモニウム塩とを溶解させたアセトン等の溶液中に、金属カルコゲン化合物粉末を添加し、溶媒を除去した後に、風乾あるいは紫外線を照射して硬化させる方法を採用することができる。

【0037】粉末表面のイオン導電性ポリマーの層の厚さは、金属カルコゲン化合物の粒径により、一概に決定できないが、0.5~数 $\mu\text{m}$ である。

【0038】正極は、前記金属カルコゲン化合物又はその粉末表面にイオン導電性ポリマーの薄層を有するものに、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリエチレン・ポリプロピレン共重合体等の結着剤；更に必要に応じてカーボンブラック、アセチレンブラック等の導電材を混合したものを、ペレット状又は薄層状に成形して作製することができる。

【0039】負極には、リチウム又は、リチウムとアルミニウム、マンガ、インジウム等との合金が好ましい。

【0040】本発明の固体電解質二次電池は、このような正極、負極及び固体電解質を、例えば、図5に示すようなコイン形二次電池と同様に、正極をそのまま端子を兼ねる正極容器に着設するか、又はステンレス鋼、ニッケル等の金属に着設してから正極容器に一体化して設け、その上に前記固体電解質のフィルムを載置し、さらに、その上に前記負極を載置して作製することができる。

【0041】なお、本発明の固体電解質二次電池は、コイン型構造の二次電池に制限するものではなく、例えば、円筒型、扁平型、角型等の固体電解質二次電池についても同様に適用できる。

【0042】

【発明の効果】本発明によると以下の効果を奏する。

(1) 固体電解質として、伝導度が高くかつ活物質表面で薄層化が可能な特有のイオン導電性ポリマーを用いているので、正極及び固体電解質中でのLiイオンの移動能

力を向上させることができ、低温での充放電特性を大幅に改善することができる。

【0043】(2) 固体電解質のフィルム強度が優れており、また固体電解質と正負極との密着性も均質、良好となるため、負極上でのリチウムデンドライトの発生がなくなり、結果として二次電池の良否を決定する充放電特性も大幅に改善することができる。

【0044】(3) 正極の活物質として、金属カルコゲン化合物の粉末表面に前記イオン導電性ポリマーの層を有するものを用いる場合には、正極内部での $\text{Li}^+$ イオンの移動能力を、さらに向上させることができ、活物質の利用率が向上し、電池容量を大きくすることができる。

【0045】

【実施例】

実施例1

(1) イオン導電性ポリマーフィルムの製造

ポリエチレングリコールモノメタクリレート(C-C-0のユニットの数は9)とアクリロニトリルを、トルエン溶媒中アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として、ラジカル共重合させた。

【0046】共重合体の組成比は重合時の仕込み比により、適宜に調整することができるが、本実施例の共重合体の組成比は、ポリエチレングリコールモノメタクリレートが48.3%、アクリロニトリルが51.7モル%であり、分子量は、47,000であった。

【0047】前記共重合体1g、ポリエチレングリコールジメタクリレート(C-C-0のユニットの数は23)1g及びポリエチレングリコールジメチルエーテル(C-C-0のユニットの数は8)1gと、過塩素酸リチウム158mg(8wt%)を、アセトン10mlに溶解した。少量のアゾビスイソブチロニトリルをこれに加えて十分に攪拌した後、テフロン製シャーレ上で、窒素下、60℃で、アセトンを蒸発させながら重合させ、厚さ、0.1mmの透明でかつ機械的強度の高いイオン導電性ポリマーフィルムを得た。本実施例の電池には、このイオン導電性ポリマーフィルムを固体電解質として用いた。

【0048】得られたイオン導電性ポリマーフィルムを真空乾燥器を用い、70℃で十分に乾燥後、複素インピーダンス法により導電率を測定したところ、図1に示すように25℃で $8.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0049】(2) 正負極の製造

正極には、スピネル型マンガン酸化物( $\text{Li}-\text{Mn}_2\text{O}_4$ )粉末80gを、アセチレンブラック15重量%及びポリテトラフルオロエチレン粉末5重量%と共に混合したものをシート状にした後、一定寸法に打抜いたものを用いた。負極には、金属リチウムシートを一定寸法に打抜いたものを用いた。

【0050】(3) 電池組立

ステンレス鋼製の正極缶に、前記正極を着設し、その上に前記イオン導電性ポリマーフィルムを載置、さらに、

その上に前記負極を載置して発電部分を構成し、かかる発電部以外は図3に示す構造と同様のコイン形二次電池を作製した。

【0051】(4) 電池の特性

このようにして作製した電池について、50 $\mu\text{A}$ の定電流で、上限3.3V、下限2.0Vに電位規制し、予備的な充放電を5サイクル繰り返した。3サイクル目の放電容量は、6.8mAhであった。この容量を初期容量とした。

10 【0052】その後、さらに上限3.3V、下限2.0Vに電位規制し、同一の定電流で充放電を反復して各サイクルにおける放電容量の初期容量に対する容量維持率を測定し、充放電サイクル評価を行った。結果を図1に示す。

【0053】さらに、作製した電池について、20℃～0℃での充放電試験を行ない、20℃容量に対する容量維持率を測定した。なお充放電試験は、前記と同一の条件のもとに行なった。結果を図2に示す。

【0054】比較例1

20 (1) イオン導電性ポリマーフィルムの製造

共重合体を添加せずに、また、過塩素酸リチウムを174mg(8wt%)用いたほかは、実施例1と同様にしてイオン導電性ポリマーフィルムを作製した。このフィルムは、厚さが0.1mmであっても非常に脆いフィルムであった。またイオン伝導度は、 $2.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

【0055】(2) 正負極の製造及び電池の組立

正負極を実施例1と同様にして作製した。電池は、上記(1)のイオン導電性ポリマーフィルムを用いたほかは、実施例1と同様にして組立てた。

【0056】(3) 電池の特性

30 実施例1と同様にして電池特性を測定した。結果を図1及び図2に示す。

【0057】実施例2

(1) イオン導電性ポリマーフィルムの製造

ポリエチレングリコールジメチルエーテルを(C-C-0のユニット数は8)2g、過塩素酸リチウムを210mg(8重量%)用いたほかは、実施例1と同様にしてイオン導電性ポリマーフィルムを作製した。実施例1と同様にして導電率を測定したところ、図1に示すように、25℃で $9.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0058】(2) 正負極の製造及び電池の組立

正負極を実施例1と同様にして作製した。電池は、上記(1)のイオン導電性ポリマーフィルムを用いたほかは、実施例1と同様にして組立てた。

【0059】(3) 電池の特性

実施例1と同様にして電池特性を測定した。結果を図1及び図2に示す。

【0060】比較例2

50 共重合体を添加せずに、また、過塩素酸リチウムを26

1mg(8重量%)を用いたほかは、実施例2と同様にしてイオン導電性ポリマーを製造した。得られた電解質は、固体化せず、粘度の高い液体であった。

#### 【0061】実施例3

##### (1) イオン導電性ポリマーフィルムの製造

アクリロニトリルに代えてメチルメタクリレートを用いたほかは、実施例1と同様にして共重合体を合成した。得られた共重合体の組成は、ポリエチレングリコールモノメタクリレート51.6モル%、メチルメタクリレート48.4%であり、その分子量は、58,000であ

った。  
【0062】本実施例で得られた共重合体1gと過塩素酸リチウム348mg(8重量%)を用いたほかは、実施例2と同様にしてイオン導電性ポリマーフィルムを作製した。実施例1と同様にして導電率を測定したところ、図1に示すように25℃で $1.4 \times 10^{-4}$  S/cmであった。

##### 【0063】(2) 正負極の製造及び電池の組立

正負極を実施例1と同様にして作製した。電池は、上記(1)のイオン導電性ポリマーフィルムを用いたほかは、実施例1と同様にして組立てた。

##### 【0064】(3) 電池の特性

実施例1と同様にして電池特性を測定した。結果を図1及び図2に示す。

#### 【0065】実施例4

##### (1) イオン導電性ポリマーフィルムの製造

実施例3と同様にしてイオン導電性ポリマーフィルムを作製した。

##### 【0066】(2) 正負極の製造及び電池の組立

実施例1で用いた共重合体と同様の共重合体1g、ポリエチレングリコールジメタクリレート(C-C-Oのユニットの数は23)1g及びポリエチレングリコールジメチルエーテル(C-C-Oのユニットの数は8)1gと過塩素酸リチウム158mg(8wt%)とをアセトンに加え、次いで少量のアゾビスイソブチロニトリルを加えた固体電解質溶液1リットル中に、スピネル型マンガン酸化物(Li-Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

粉末80gを加えて混合した後に、所定の方法でアセトンを蒸発させ、前記マンガン酸化物粉末の表面にイオン導電性ポリマーの薄層を有するLi-Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>活物質を得た。

【0067】この活物質をアセチレンブラック15重量%及びポリテトラフルオロエチレン粉末5重量%と共に混合したものを、シート加工した後に一定寸法に打抜き、正極とした。この正極を用いたほかは、実施例1と同様にして電池を組み立てた。

##### 【0068】(3) 電池の特性

実施例1と同様にして電池特性を測定した。結果を図1及び図2に示す。

【0069】(評価)この図1及び図2から明らかなように、本実施例1～3の固体電解質二次電池は比較例1の同電池に比べ放電容量劣化率を低減し、充放電サイクル寿命を著しく向上させることができた。また低温下での放電特性も大幅に向上させることができた。また、本実施例4の金属カルコゲン化合物粉末の表面にイオン導電性ポリマーの薄層を有する正極を用いた固体電解質二次電池は、さらにサイクル寿命、低温放電特性を向上させることができた。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～4と比較例1における電池の充放電サイクル数と容量維持率との関係を示すグラフである。

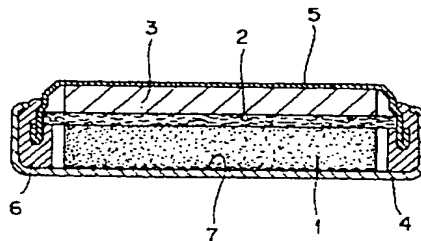
【図2】実施例1～4と比較例1における0℃放電中の放電容量の20℃容量に対する容量維持率を示すグラフである。

【図3】コイン形固体電解質二次電池を例示する断面図である。

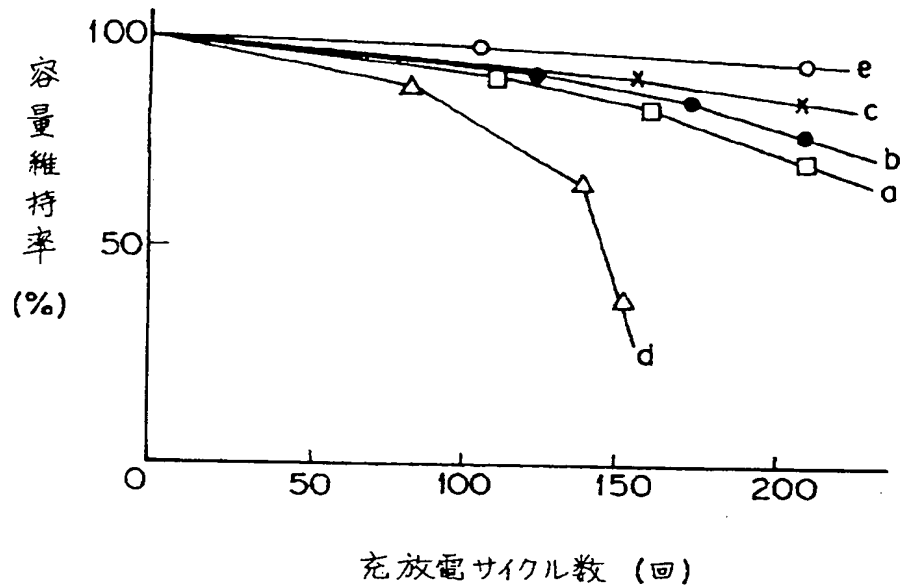
##### 【符号の説明】

- 1・・・正極
- 2・・・固体電解質
- 3・・・負極
- a・・・実施例1    b・・・実施例2
- c・・・実施例3    d・・・比較例1
- e・・・実施例4

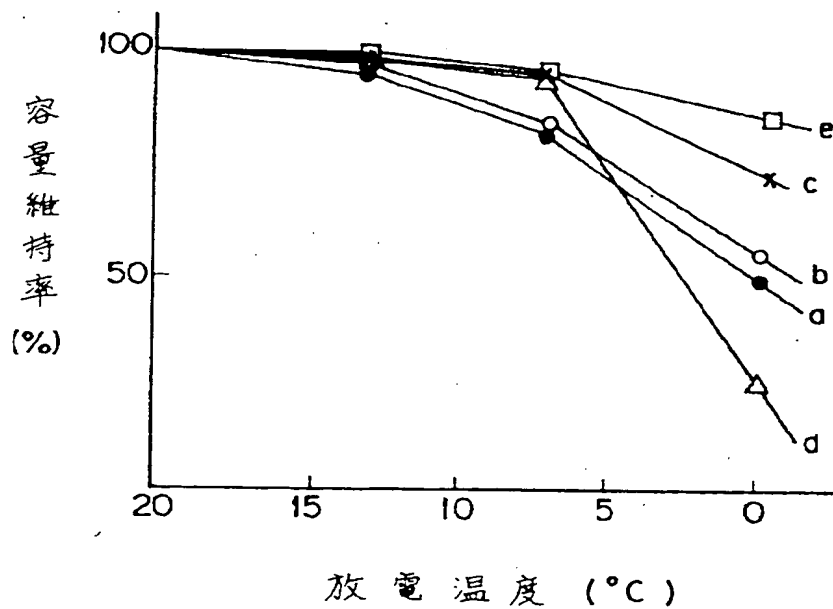
【図3】



【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 黒田 信行  
神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石  
油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 秋田 成一  
神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石  
油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 須賀 雅信  
神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石  
油株式会社中央技術研究所内